

## 明 細 書

## 半導体研磨用組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、半導体研磨用組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 化学的機械的研磨(CMP、Chemical Mechanical Polishing)は、ウエハを平坦化し、半導体デバイスの高性能化および高集積化を達成する上で、現在では必要不可欠な技術になっている。

CMP工程では、研磨定盤に貼付されたパッドに、ウエハの被研磨面がパッドに接するようにウエハを載置し、ウエハに加圧ヘッドを押し付けてウエハに一定の荷重を掛けかつ研磨用組成物をパッド表面に供給しながら、パッドと加圧ヘッドとを回転させることによって、ウエハの研磨が行われる。

研磨用組成物は、研磨剤を分散させた水性スラリーであり、ウエハの被研磨面に形成される膜の材質などに応じて、種々の研磨剤の中から適当なものが選択される。その中でも、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどのシリカ系研磨剤が汎用される(たとえば、特開昭52-47369号公報参照)。

これらのシリカ系研磨剤のうち、コロイダルシリカは、水中での分散安定性に優れる。したがって、コロイダルシリカの水分散液である研磨用組成物は、コロイダルシリカ濃度が適正な範囲にある場合は、長期間保存しても、コロイダルシリカの凝集が起こり難い。しかしながら、コロイダルシリカには、研磨速度が相対的に低く、ウエハの研磨に時間を要するという改善すべき点がある。このため、コロイダルシリカとともに、有機酸などの研磨促進剤、過酸化水素などの酸化剤、ベンゾトリアゾール化合物などの腐食防止剤、界面活性剤などが併用される。また、コロイダルシリカは、工業的には、珪酸ナトリウムを原料として製造されるが、それに起因して、ナトリウムなどの不純物を含み、研磨の際にウエハを汚染する可能性がある。したがって、コロイダルシリカを精製し、高純度化することが必要である。このように、コロイダルシリカを工業的に製造すると、高純度化のための精製工程が必須になるので、生産性が低下し、製造コ

ストが上昇する。

一方、ヒュームドシリカは、コロイダルシリカよりも研磨速度が高い。また、四塩化珪素の酸水素炎中での燃焼により合成されることから、不純物の量も少なく、工業的に安価である。しかしながら、ヒュームドシリカは、水中での分散性が不十分である。したがって、ヒュームドシリカの水分散液である研磨用組成物は、CMP工程に供給する際の配管負荷(配管内壁への衝突など)、供給ポンプの負荷(供給ポンプによる圧力負荷など)、加圧ヘッドの負荷(加圧ヘッドによる圧力負荷など)、輸送時の環境条件などの外的負荷によって、ヒュームドシリカの凝集が起こり易い。さらに、長期保存時にもヒュームドシリカが凝集し易い。凝集により大粒子化したヒュームドシリカは、ウエハに研磨傷を多数発生させる。このような研磨傷は、ウエハの電気接続的な信頼性を損なうものであり、特にウエハ一枚当りの径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の研磨傷数が100個を超える場合、そのウエハは不良品になり、研磨工程における歩留りが低下する。

ヒュームドシリカの研磨速度の高さおよびコスト的な利点に鑑み、その水分散性を向上させるための技術が種々提案されている。

たとえば、水とヒュームドシリカとを高剪断力を加えながら混合して、ヒュームドシリカを高濃度で含む水分散液を得、この水分散液に加水して希釈し、所望濃度のヒュームドシリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる(たとえば、特許第2935125号公報参照)。

また、高剪断力を加えながら、水に酸およびヒュームドシリカを順次添加して混合し、さらに加水した後、アルカリ水溶液を添加することにより、ヒュームドシリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる(たとえば、特許第2949633号公報参照)。

また、pH2~4の水に、高剪断力を加えながら、濃度が40~60重量%になるようにヒュームドシリカを加え、さらに加水して粘度を2~10000cpsに調整し、低剪断力を加えながら5分間以上攪拌した後、加水してヒュームドシリカ濃度を10~38重量%に調整し、引き続き強攪拌下でアルカリを添加してpH9~12に調整することにより、ヒュームドシリカを含有する研磨用組成物を得る方法が挙げられる(たとえば、特開2001-26771号公報参照)。

しかしながら、特許第2935125号公報、特許第2949633号公報、および特開2001-26771号公報記載の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散性が従来のものよりは改良が見られるが、やはり充分満足できる水準には達していない。したがって、外的負荷および／または長期保存により、ヒュームドシリカが凝集するのを避けることができない。

### 発明の開示

[0003] 本発明の目的は、ヒュームドシリカの水分散液であって、ウェハなどの半導体デバイスを、研磨傷を発生させることなく、高い研磨速度で効率良く研磨することができる半導体研磨用組成物を提供することである。

本発明は、ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が60万個／ml以下であり、かつ粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が6000個／ml以下であることを特徴とする半導体研磨用組成物である。

また本発明の半導体研磨用組成物は、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が1万個～60万個／ml(1万個／ml以上、60万個／ml以下)であることを特徴とする。

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が500個～6000個／ml(500個／ml以上、6000個／ml以下)であることを特徴とする。

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、前述のヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10～30重量%(10重量%以上、30重量%以下)であることを特徴とする。

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、前述のヒュームドシリカの水分散液が、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することにより調製されることを特徴とする。

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、前述のアルカリ水溶液が、pH12～14(12以上、14以下)であることを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

[0004] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確にな

るであろう。

図1は、CMP工程の一例を簡略的に示す図面である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

本発明の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散液であって、該水分散液1ml当たり、粒径0.5  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子を60万個以下かつ粒径1  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子を6000個以下含むことを特徴とする。

粒径0.5  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が60万個/mlを超えるか、または、粒径1  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が6000個/mlを超えると、半導体デバイス表面に多数の研磨傷を発生させる原因になる。

なお、粒径0.5  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数は、好ましくは1万個～60万個/ml、さらに好ましくは1万個～30万個/mlである。

また、粒径1  $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数は、好ましくは500個～6000個/ml、さらに好ましくは1000個～4000個/mlである。

本明細書において、ヒュームドシリカの各粒径における粒子数は、研磨組成物0.5 mlを試料とし、この試料を用いて粒子径測定装置(商品名:Accusizer、Particle Sizing Systems社製)により得られる測定値を2倍し、ml当りの数値に換算したものである。

本発明で使用するヒュームドシリカは、従来からこの分野で常用されるものを使用できるが、その水分散性、研磨速度などを考慮すると、平均一次粒子径が、好ましくは1～500nm、さらに好ましくは5～300nm、特に好ましくは5～80nmのものである。

また、ヒュームドシリカの比表面積も特に制限されないが、やはりその水分散性、研磨速度などを考慮すると、BET法により測定した比表面積が好ましくは400m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは50～200m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは50～150m<sup>2</sup>/gである。

ヒュームドシリカとしては、異なる平均一次粒子径および/または比表面積を有する2種以上のヒュームドシリカを併用することもできる。

ヒュームドシリカは、たとえば、酸水素火炎中で四塩化ケイ素を気相加水分解させることにより製造できる。また、特開2000-86227号公報に記載の方法によって製造

できる。該公報によれば、揮発性ケイ素化合物を、可燃ガスおよび酸素を含有する混合ガスとともにバーナーに供給し、1000～2100℃の温度で燃焼させ、揮発性ケイ素化合物を熱分解することにより、ヒュームドシリカを製造できる。ここで、揮発性ケイ素化合物としては公知のものを使用でき、たとえば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、アルコキシシラン類などが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン原子を含有する揮発性ケイ素化合物が好ましい。揮発性ケイ素化合物は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。可燃ガスとしては、酸素の存在下での燃焼により水を生成するものが好ましく、たとえば、水素、メタン、ブタンなどが挙げられる。酸素に代えて、空気を用いることもできる。揮発性ケイ素化合物と混合ガスとの使用割合は、混合ガス中に含まれる可燃ガスの種類に応じて適宜選択される。たとえば、可燃ガスが水素である場合は、揮発性ケイ素化合物1モルに対して、酸素を2.5～3.5モル程度および水素を1.5～3.5モル程度用いればよい。

本発明では、ヒュームドシリカの市販品を用いることもできる。その具体例としては、たとえば、AEROSIL 90G、AEROSIL 130(いずれも商品名、日本アエロジル(株)製)などが挙げられる。

本発明の研磨用組成物における、ヒュームドシリカの含有量は特に制限されず、その平均一次粒子径、比表面積などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、その水分散性を長期にわたって高水準で保持し、また高い研磨速度を得ることなどを考慮すると、好ましくは研磨用組成物全量の10～30重量%、さらに好ましくは10～28重量%である。

本発明の研磨用組成物は、ヒュームドシリカ的水分散性を損なわない範囲で、たとえば、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤などの、一般的な添加剤を含有することができる。

研磨促進剤としては、たとえば、ピペラジン類、炭素数1～6の第1級アミン化合物、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。ピペラジン類としては、たとえば、ピペラジン、無水ピペラジン、ピペラジン6水和物、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジンなどが挙げられる。炭素数1～6の第1級アミン化合物と

しては、たとえば、 $\alpha$ -オキシエチルアミン( $\alpha$ -アミノエチルアルコール)、モノエタノールアミン( $\beta$ -アミノエチルアルコール)、アミノエチルエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。第4級アンモニウム塩としては、たとえば、テトラメチルアンモニウム塩化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物、ジメチルジエチルアンモニウム塩化物、N, N-ジメチルモルホリウム硫酸塩、テトラブチルアンモニウム臭化物などが挙げられる。研磨促進剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における研磨促進剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の10~30重量%程度である。

酸化剤としては、たとえば、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸などが挙げられる。酸化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における酸化剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.01~20重量%程度である。

有機酸としては、たとえば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリン酸、乳酸などの炭素数2~6のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸などの炭素数2~6のジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸などの炭素数3~6のトリカルボン酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。有機酸には、前記カルボン酸類およびアスコルビン酸の塩も包含される。有機酸は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における有機酸の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.005~5重量%程度である。

錯化剤としては、たとえば、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)、ニトリロ3酢酸(NTA)、トリエチレンテトラミン6酢酸(TTHA)、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、エチレングリコールービス( $\beta$ -アミノエチルエーテル)-N, N'-4酢酸(EGTA)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-4酢酸(CDTA)などが挙げられる。錯化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における錯化剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.005~5重量%程度である。

腐食防止剤としては、たとえば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸およびそのアルキルエステル、ナフトトリアゾールおよびその誘導体、イミダゾール、キナルジン酸、インバール誘導体などが挙げられる。腐食防止剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における腐食防止剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.005～0.5重量%程度である。

界面活性剤としては、たとえば、ポリアクリル酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸エチレングリコールエステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキルポリオキシエチレンエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコールなどの非イオン系界面活性剤などが挙げられる。界面活性剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物における界面活性剤の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.1重量%以下程度、さらに好ましくは0.001～0.1重量%程度である。

さらに本発明の研磨用組成物は、その好ましい特性を損なわない範囲で、アルコール類を含んでもよい。アルコール類の添加によって、たとえば、研磨促進剤などの溶解安定性を向上させることができる。アルコール類としては炭素数1～6の脂肪族飽和アルコールが好ましい。その具体例としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状の脂肪族飽和アルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは、アルキル部分に水酸基などの置換基を有していてもよい。アルコール類は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明研磨用組成物におけるアルコール類の含有量は特に制限されないが、好ましくは研磨用組成物全量の0.01～5重量%程度である。

本発明の研磨用組成物は、たとえば、次の(1)～(5)の工程を含む方法によって製造できる。

### (1) 酸性水溶液の調製工程

本工程では、酸性水溶液を調製する。酸性水溶液は、水に酸を添加することによって調製できる。酸としては公知のものを使用でき、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、リン酸などの有機酸が挙げられる。これらの中でも、無機酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。酸は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

酸性水溶液のpHは好ましくは1.0～3.0、さらに好ましくは1.0～2.7、特に好ましくは2である。

### (2) 酸性水溶液とヒュームドシリカとの混合工程

本工程では、酸性水溶液とヒュームドシリカとを混合し、酸性ヒュームドシリカ分散液を調製する。混合の際には、高せん断力を加えるのが好ましい。混合時間は特に制限されないが、好ましくは1時間以上、さらに好ましくは2時間以上である。

酸性ヒュームドシリカ分散液におけるヒュームドシリカの濃度は特に制限されないが、好ましくは該分散液全量の40～60重量%、さらに好ましくは46～54重量%である。

### (3) 酸性ヒュームドシリカ分散液の希釈工程

本工程では、酸性ヒュームドシリカ分散液に水を加え、該分散液中のヒュームドシリカの濃度を好ましくは30～45重量%、さらに好ましくは33～44重量%に希釈する。

この時、一度の加水で所望の濃度まで希釈するのではなく、複数回の加水を行い、段階的に希釈するのが好ましい。2～4回程度の加水を行うのが特に好ましい。

たとえば、酸性ヒュームドシリカ分散液に、ヒュームドシリカの濃度が1重量%低下する量の水を加え、10～40分間程度混合する。次いで、さらにヒュームドシリカの濃度が所望の濃度まで低下する量の水を加え、30分～4時間程度混合する。混合の際には、せん断力を付与するのが好ましい。

なお、酸性ヒュームドシリカ分散液に加水した後の混合時間は、上記に限定されず、希釈の度合いに応じて適宜選択できる。通常は、希釈の度合いが大きいほど、混合時間を長くすればよい。

### (4) アルカリ水溶液の調製工程



本工程では、アルカリ水溶液を調製する。アルカリ水溶液は、水にアルカリを添加することによって調製できる。アルカリとしては公知のものを使用でき、たとえば、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、水酸化アンモニウム、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化カリウムがさらに好ましい。アルカリは1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

アルカリ水溶液には、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤などの一般的な添加剤の1種または2種以上を添加することができる。

アルカリ水溶液のpHは、好ましくは12～14である。

#### (5) 研磨用組成物の調製工程

本工程では、本発明の研磨用組成物を調製する。

本発明の研磨用組成物は、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を加えて混合することにより調製できる。

混合に際しては、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することが必要である。逆に、酸性ヒュームドシリカ分散液にアルカリ水溶液を添加すると、ヒュームドシリカの水分散性が低下し、所望の研磨用組成物を得ることができない。

また混合に際しては、アルカリ水溶液が強アルカリ性であり、酸性ヒュームドシリカ分散液が強酸性であるので、酸性ヒュームドシリカ分散液をアルカリ水溶液に徐々に長時間をかけて添加すると、ヒュームドシリカの凝集が起こり易い。したがって、酸性ヒュームドシリカ分散液のヒュームドシリカ濃度などに応じて、凝集が起こらないように添加するのが好ましい。さらに好ましくは、酸性ヒュームドシリカ分散液のアルカリ水溶液への添加が5時間以内で終了するように実施すればよい。

酸性ヒュームドシリカ分散液とアルカリ水溶液との混合割合は特に制限されないが、研磨用組成物のpHが好ましくは8～12およびヒュームドシリカ濃度が好ましくは10～30重量%になるように、混合を行えばよい。

このようにして得られる研磨用組成物には、必要に応じて、分級を施すことができる。分級は、好ましくは、1  $\mu$  m粒子捕集フィルタを用いて行われる。該フィルタの1  $\mu$  m

粒子捕集率は、好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上、特に好ましくは99.9%以上である。このような1 $\mu$ m粒子捕集フィルタは市販されており、たとえば、Profile2(商品名、日本ポール(株)製、1 $\mu$ mフィルター、1 $\mu$ m粒子捕集率99.99%)、ポリプロクリーン(商品名、キュノ(株)製、1 $\mu$ mフィルター、1 $\mu$ m粒子捕集率99.99%)などが挙げられる。分級操作は、前述の1 $\mu$ m粒子捕集フィルタを用いる以外は、フィルタを用いる従来の分級操作と同様にして実施でき、たとえば、ヒュームドシリカの水分散液を、常圧、減圧または加圧下に、前述の1 $\mu$ m粒子捕集フィルタに通過させればよい。

このようにして、本発明の研磨用組成物が得られる。

なお、本発明の研磨組成物の調製に用いる水は、特に制限されないが、用途を考慮すると、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水などが好ましい。

また、上記の方法において、ヒュームドシリカの含有量が上記範囲よりも多い研磨用組成物を調製し、これを研磨に用いる際に、加水によって適当なヒュームドシリカ濃度に希釈して用いることもできる。なお、ヒュームドシリカの含有量を多くしても、分級操作を行い、かつ研磨時に適当なヒュームドシリカ濃度(好ましくは組成物全量の10~30重量%)に希釈することによって、粒径0.5 $\mu$ m以上の粒子数および粒径1 $\mu$ m以上の粒子数は、規定の範囲となる。

本発明の研磨用組成物を用いて半導体ウエハの研磨を行うに際しては、従来の研磨用組成物に代えて本発明の研磨用組成物を用いる以外は、従来の半導体ウエハの研磨と同様に行うことができる。

たとえば、図1に示すように、研磨定盤1に貼付されたパッド2に、半導体ウエハ3の被研磨面がパッド2に接するように半導体ウエハ3を載せ、半導体ウエハ3に加圧ヘッド4を押し付けて半導体ウエハ3に一定の荷重をかけかつ本発明の研磨用組成物5をパッド2表面に供給しながら、パッド2と加圧ヘッド4とを回転させることによって、半導体ウエハ3の研磨が行われる。このとき、本発明の研磨用組成物の供給量は特に制限されず、研磨対象である薄膜の種類、加圧圧力、パッドの材質などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは10~1000ml/分である。

本発明の研磨用組成物は、半導体ウエハのCMP加工全般において研磨用組成

物として使用できる。具体的には、半導体ウエハに形成される薄膜、たとえば、W、Cu、Ti、Taなどの金属膜、TiN、Ta<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などのセラミックス膜、SiO<sub>2</sub>、p-TEOSなどの酸化膜、HSQ膜、メチル化HSQ膜、SiLK膜、ポラス膜などの低誘電膜などの薄膜が形成されたウエハの研磨に好適に使用でき、酸化膜の研磨に特に好適に使用できる。

また本発明の研磨用組成物は、半導体ウエハのCMP加工に限定されず、それ以外の用途で金属、セラミックスなどを研磨する際にも、好適に使用できる。

### 実施例

[0006] 以下に実施例、比較例および試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

#### (実施例1)

##### [酸性ヒュームドシリカ分散液の調製]

超純水に、0.01Nの塩酸水溶液を添加し、pH2に調整した。この塩酸水溶液に、ヒュームドシリカ(平均一次粒径20nm、比表面積90m<sup>2</sup>/g)を加えて2時間30分混合し、ヒュームドシリカ濃度が50重量%である、酸性ヒュームドシリカ分散液を調製した。

##### [酸性ヒュームドシリカ分散液の希釈]

酸性ヒュームドシリカ分散液に超純水を加えて30分間混合した。これにより、ヒュームドシリカ濃度49重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液が得られた。

さらに、ヒュームドシリカ濃度49重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液に超純水を加えて1時間混合した。これにより、ヒュームドシリカ濃度40重量%の酸性ヒュームドシリカ分散液が得られた。該分散液のpHは2であった。

なお、上記の混合は、いずれの場合も、高せん断分散装置(商品名:ハイビスディスパー、特殊機化(株)製)を用いせん断力を掛けながら実施した。

##### [アルカリ水溶液の調製]

超純水に、0.8重量%の水酸化カリウム水溶液を添加し、pH13のアルカリ水溶液を調製した。

##### [本発明の研磨用組成物の調製]

アルカリ水溶液26.3kgに、攪拌下、ヒュームドシリカ濃度40重量%の酸性ヒューム

ドシリカ分散液43.7kgを添加し、添加終了後さらに0.1時間混合を行い、研磨用組成物を調製した。

得られた研磨用組成物を、1 $\mu$ m粒子捕集率99.99%のフィルタ(商品名:プロファイル2 1 $\mu$ mフィルター、日本ボール(株)製)により濾過して粗大凝集粒子を除去し、ヒュームドシリカ濃度25重量%の本発明の研磨用組成物を調製した。

(実施例2)

1 $\mu$ m粒子捕集率99.99%のフィルタに代えて1 $\mu$ m粒子捕集率99.5%のフィルタ(商品名:プロファイル2 2 $\mu$ mフィルター、日本ボール(株)製)を用いる以外は実施例1と同様にして、ヒュームドシリカ濃度25重量%の本発明の研磨用組成物を調製した。

(比較例1)

1 $\mu$ m粒子捕集率99.99%のフィルタに代えて1 $\mu$ m粒子捕集率95%のフィルタ(商品名:プロファイル2 3 $\mu$ mフィルター、日本ボール(株)製)を用いる以外は実施例1と同様にして、ヒュームドシリカ濃度25重量%の比較例1の研磨用組成物を調製した。

(比較例2)

特許第2935125号明細書の実施例1に従って研磨用組成物を調製し、濾過精度5 $\mu$ mのフィルタにより濾過した。得られた比較例2の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの平均粒子径が120nm、ヒュームドシリカ濃度25重量%、pH11であった。

(比較例3)

特許第2949633号明細書の実施例1に従って研磨用組成物を調製し、濾過精度10 $\mu$ mのフィルタにより濾過した。得られた比較例3の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの平均粒子径が120nm、ヒュームドシリカ濃度25重量%、pH11であった。

(比較例4)

特開2001-26771号公報の実施例1に従って研磨用組成物を調製し、濾過精度3 $\mu$ mのフィルタにより濾過した。得られた比較例4の研磨用組成物は、ヒュームドシリカの平均粒子径が131nm、ヒュームドシリカ濃度12.5重量%、pH10.5であった。

(試験例1)

実施例1～2および比較例1～4の研磨用組成物のそれぞれ0.5mlを採取し、粒子径測定器(商品名:Accusizer780APS、Particle Sizing Systems社製)を用いて、各組成物中に含まれる粒径0.5 $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子数および粒径1.0 $\mu$ m以上のヒュームドシリカ粒子数の測定を行った。実施例1～2および比較例3については測定を2回行い、比較例2～4については測定を1回行った。この測定値を2倍して1ml当りの粒子数に換算した値を表1に示す。

(試験例2)

実施例1～2および比較例1～4の研磨用組成物を用い、下記の条件で半導体ウエハの研磨を実施した。

[研磨条件]

シリコンウエハ:8”-PTEOS、アドバンテック(株)製

研磨装置:商品名SH24、SpeedFam社製

研磨パッド:商品名IC1400A2, 050 K-Grv. 24”P9H

研磨定盤回転速度:60rpm

加圧ヘッド回転速度:41rpm

研磨荷重面圧:約 $4.83 \times 10^4$ Pa(7psi)

半導体研磨用研磨組成物の流量:100ml/分

研磨時間:60秒

研磨後の半導体ウエハ表面をウエハ表面検査装置により観察し、半導体ウエハ1枚当たりの、径0.2 $\mu$ m以上の研磨傷の個数を調べた。なお、各組成物について、研磨試験を3回実施し、その平均値として示した。結果を表1に示す。

[表1]

		粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子数 (個)	粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子数 (個)	径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の研磨傷数 (個)
実施例 1	1 回目	124,348	1,506	2 1
	2 回目	189,808	2,154	2 4
実施例 2	1 回目	431,246	4,096	3 1
	2 回目	548,652	5,548	3 7
比較例 1	1 回目	699,574	7,000	5 3
	2 回目	824,688	8,710	5 9
比較例 2	1 回目	911,642	11,638	2 5 0
比較例 4	1 回目	17,950,906	3,231,962	3 4 2

なお、比較例3の研磨用組成物は、比較例2の研磨用組成物とほぼ同じ値を示すので、省略する。

表1から、実施例1～2の研磨用組成物は、径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の大きさの研磨傷は50個に満たないのに対し、比較例1～4のものは100個を大幅に超える研磨傷が発生するのが明らかである。ウエハの電気接続的な信頼性の確保を目的とし、径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の研磨傷が100個未満であることが求められているので、実施例1～2の組成物を用いれば、従来に比べ、研磨傷の発生数を著しく少なくでき、顕著に優れた平坦化性能を有する、優れた研磨用組成物であることが明らかである。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであつて、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

[0007] 本発明によれば、ヒュームドシリカの水分散液であつて、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が60万個/ml以下であり、かつ粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が6000個/ml以下である、半導体研磨用組成物(以後特に断らない限り単に「研磨用組成物」と称す)が提供される。

本発明の研磨用組成物は、外的負荷および／または長期保存によるヒュームドシリカの凝集が極めて少ない。したがって、該研磨用組成物を用いて半導体デバイスを

研磨すると、半導体デバイスに研磨傷をほとんど発生させることがなく、半導体デバイスの研磨後の電気接続的な信頼性を一層向上させることができる。しかも、高い研磨速度で、効率良く、半導体デバイスの研磨(平坦化)を行うことができる。よって、研磨後の半導体デバイスの歩留りを向上させ、生産効率を高めることができる。

なお、前述の粒度分布は、ヒュームドシリカの水分散性を向上させるのに有効なものであり、コロイダルシリカなどの他のシリカ粒子に前述の粒度分布を適用しても、それらの水分散性の向上に有効であるわけではない。

さらに本発明によれば、本発明の研磨用組成物における、ヒュームドシリカの含有量は、好ましくは該組成物全量の10～30重量%、さらに好ましくは10～28重量%である。ヒュームドシリカの含有量がこの範囲にあると、その水分散性がさらに良好である。

さらに本発明によれば、本発明の研磨用組成物は、好ましくは、アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加し、混合することによって製造できる。

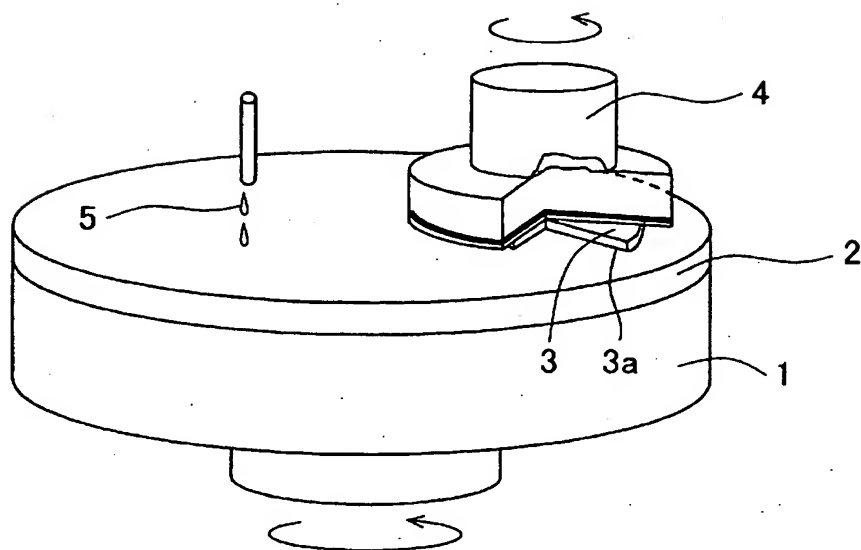
その際、アルカリ水溶液のpHを12～14にするのがさらに好ましい。このようにpHを調整することによって、本発明の研磨用組成物を容易に製造できる。

## 請求の範囲

- [1] ヒュームドシリカの水分散液であって、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が60万個/ml以下であり、かつ粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が6000個/ml以下であることを特徴とする半導体研磨用組成物。
- [2] 粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が1万個～60万個/mlであることを特徴とする請求項1記載の半導体研磨用組成物。
- [3] 粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子の粒子数が500個～6000個/mlであることを特徴とする請求項1または2記載の半導体研磨用組成物。
- [4] ヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10重量%～30重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の半導体研磨用組成物。
- [5] アルカリ水溶液に、酸性ヒュームドシリカ分散液を添加することにより調製されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の半導体研磨用組成物。
- [6] アルカリ水溶液が、pH12～14であることを特徴とする請求項5記載の半導体研磨用組成物。



[図1]

*FIG. 1*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-277106 A (Tokuyama Corp.), 09 October, 2001 (09.10.01), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2001-271058 A (Rodel Nitta Kabushiki Kaisha), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2003-188122 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 July, 2003 (04.07.03), Claims; column 2, lines 32 to 34 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 May, 2005 (06.05.05)Date of mailing of the international search report  
24 May, 2005 (24.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-102333 A (Hitachi, Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims; column 4, lines 41 to 50 (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-277106 A (株式会社トクヤマ) 2001.10.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-271058 A (ロデール・ニッタ株式会社) 2001.10.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-188122 A (三洋化成工業株式会社) 2003.07.04, 特許請求の範囲, 第2欄第32-34行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 達志

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

3P

3117

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-102333 A (株式会社日立製作所) 2001.04.13, 特許請求の 範囲, 第4欄第41-50行 (ファミリーなし)	1-6